

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-097523

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/58
C01B 21/072

(21)Application number : 03-256512

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1991

(72)Inventor : MURASE MITSUTOSHI
TANAKA SHINICHIRO
MIYAI TAKESHI

(54) PRODUCTION OF SINTERED ALUMINUM NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing sintered aluminum nitride, capable of sintering a relatively large-size molding in high yield at a low temperature of about 1700°C and at the ordinary pressure.

CONSTITUTION: A method for producing sintered aluminum nitride is characterized by the following processes; With 100 pts.wt. aluminum nitride powder having 1.5μm-5μm average particle diameter, ≤15wt.% content of fine particles of ≤1μm particle diameter and ≤3.5m²/g BET specific surface area and containing yttrium or a yttrium compound and a sulfur compound respectively in an amount of 0.5-5wt.% on yttrium oxide base and 70-500ppm on sulfur atom base, a calcium compound is admixed in an amount of 0.1-3 pts.wt. on calcium oxide base. The resultant mixture is molded and sintered in a non-oxidative atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97523

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	1 0 4 F	8821-4G		
C 0 1 B 21/072		R 7305-4G		
C 0 4 B 35/58	1 0 4 R	8821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号	特願平3-256512	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成3年(1991)10月3日	(72)発明者	村瀬 光俊 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	田中 紳一郎 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	宮井 健 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、イットリウム或いはイットリウム化合物を酸化イットリウムに換算して0.5～5重量%含有し、かつ硫黄化合物を硫黄元素として70～500ppm含有してなる窒化アルミニウム粉末100重量部にカルシウム化合物を酸化カルシウムに換算して0.1～3重量部添加、混合、成形した後、非酸化性雰囲気下で焼成することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【効果】 常圧、1700℃程度の低温で比較的大型の成形体を製品歩留りよく焼結することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径 $1.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、粒径 1μ 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、イットリウムまたはイットリウム化合物を酸化イットリウムに換算して0.5~5重量%含有し、かつ硫黄化合物を硫黄元素として70~500ppm含有してなる窒化アルミニウム粉末100重量部にカルシウム化合物を酸化カルシウムに換算して0.1~3重量部添加、混合、成形した後、非酸化性雰囲気下で焼成することを特長とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項2】 アルミナ粉末にイットリウム化合物を析出被覆した後、還元窒化することにより得た平均粒径 $1.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、粒径 1μ 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、イットリウムまたはイットリウム化合物を酸化イットリウムに換算して0.5~5重量%含有し、かつ硫黄化合物を硫黄元素として70~500ppm含有してなる窒化アルミニウム粉末を用いることを特徴とする請求項1記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、比較的大型の焼結体を約 1700°C 程度の従来に比較しより低い温度で焼結し得る窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化アルミニウム（以下AlNと称する場合がある。）は高い熱伝導度を有し、高温特性もよく、IC基板・パッケージ材料、ヒートシンク、炉材、冶金用治具など様々な用途材料として注目されている。しかしながらアルミナ焼結体等の酸化物材料に比べると焼結温度が高く、また大型成形品は内部と外部の物性差が生じ易く製品歩留りが悪いため製造コストが高くなり、用途も限定されていた。

【0003】より低温で焼結させるためには微粒のAlN粉を用い、焼結助剤としてCaOを単独、あるいは Y_2O_3 との組合せで用いることが公知である。CaO単独で用いる場合には熱伝導度が上がりにくく、 Y_2O_3 との組合せで用いる場合には二種の焼結助剤を均一に分散し難いため得られる焼結体の物性にバラつきを生じ易い傾向にある。特にこの傾向は大型の焼結体ほど大きく、大型の焼結体を製造する際には、場所により焼結の進行状態が異なり、不均一な収縮によりソリ、割れが発生し易く、製品の歩留りが著しく悪化する。加えて大型成形体は内部ほどバインダーが揮散し難く、残留炭素が多くなるため焼結が進まないとの不都合を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる事情に鑑み、本発明者らはより低温での焼結が可能で、比較的大型の窒化アルミニウム焼結体を歩留りよく製造できる方法を見

いだすことを目的とし鋭意検討した結果、予めイットリウム化合物を複合した特定物性を有する窒化アルミニウム粉末に特定量のカルシウム化合物を混合し焼結体原料となし、これを成形、焼結する場合には上記目的がすべて達成し得ることを見だし本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、平均粒径 $1.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、粒径 1μ 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、イットリウムまたはイットリウム化合物を酸化イットリウムに換算して0.5~5重量%含有し、かつ硫黄化合物を硫黄元素として70~500ppm含有してなる窒化アルミニウム粉末100重量部にカルシウム化合物を酸化カルシウムに換算して0.1~3重量部添加、混合、成形した後、非酸化性雰囲気下で焼成することを特長とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法を提供する。

【0006】以下本発明を詳細に説明する。本発明に使用する窒化アルミニウム粉末は、平均粒径 $1.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であり、好ましくは $2\sim 4\mu\text{m}$ である。平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 未満では成形時の粒子間に生じる平均のポア径が小さくなり脱バインダー性が悪くなる。他方 5μ を越えると焼結性が悪くなる。

【0007】また窒化アルミニウム粉末は、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒含有量は約15重量%以下であることが好ましい。微粒が多く含まれている場合にはバインダー除去性が良好ではないので、特に粒径 1μ 以下の微粒含有量が少ないことが望まれる。

【0008】本発明に使用する窒化アルミニウム粉末の比表面積は $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が大きくなると脱バインダー性が悪くなり焼成後の残留カーボン含有量が多くなる。カーボン含有量が多くなると焼結に悪影響を及ぼし、焼結体密度が低くなる。

【0009】さらに窒化アルミニウム粉末中には、熱伝導度の高い緻密な焼結体を得る為に焼結助剤であるイットリウム或いはイットリウム化合物が均一に含有されていなければならない。イットリウム或いはイットリウム化合物の含有量は酸化イットリウムに換算して約0.5~約5重量%の範囲が好適である。該含有量が0.5重量%より少ない場合には焼結助剤としての効果が低い。

【0010】焼結助剤であるイットリウム或いはイットリウム化合物を含有した本発明に用いる窒化アルミニウム粉末は、さらに硫黄化合物を硫黄元素として70~500ppm含有されていることが必要である。理由は詳らかではないが硫黄が存在することにより焼結性が改善される。窒化アルミニウム粉末に対して硫黄化合物が硫黄元素として70ppmより少ない場合には十分な効果は認められず、500ppmより多い場合には焼結体は

3

絶縁性や誘電損失等の電気的性質が低下する。また硫黄が含有されていることにより、焼結体に従来よく見られた色ムラが生じにくいことが判明した。これはイットリウムとの相乗効果により焼結性が改善され、焼結体密度が大きくなることにより色ムラが消失するものと推定される。色ムラは焼結体の物性に直接影響するものではないが、色ムラの発生は商品としての価値を減ずるもので好ましくない。

【0011】本発明に用いる窒化アルミニウム粉末は焼結を促進させるためイットリウムが均一に窒化アルミニウム中に分散していなければならない。好ましくは窒化アルミニウムとミクロ的な領域で均一に複合されていることが推奨される。不均一であれば液相の生成が不均一となり焼結に際し、特に大型品の場合、内部と外部の収縮率の差、密度のバラつきなどを生じ、ソリ、割れ等を生じ易くなる。窒化アルミニウムとイットリウムの複合粉末を得るには、アルミナとイットリウム化合物を複合させた後窒化反応せしめればよく、通常、アルミナスラリー中へ硝酸イットリウムなどの水溶液を滴下し、アンモニア水などで中和析出させ、アルミナの表面にイットリウム化合物を析出被覆し、複合化させ、この後通常の還元窒化法、即ちイットリウム化合物で被覆されたアルミナ粉末をカーボンと混合し、1400℃～1700℃の温度で窒化し、窒化アルミニウム-イットリウム複合粉末とすればよい。

【0012】窒化アルミニウム粉末中への硫黄の添加は上記還元窒化時に使用するカーボン粉末として硫黄化合物の含有量の高いものを用いてもよいし、窒化反応にさいし硫黄単体或いは硫酸アルミニウム粉末等の硫黄含有物質を添加してもよい。

【0013】本発明においては上記物性を有する窒化アルミニウム粉末100重量部にカルシウム化合物を酸化カルシウムに換算して0.1～3重量部添加、混合、成形した後、非酸化性雰囲気下で焼成する。これらカルシウム化合物の添加方法は特に制限されないが、窒化アルミニウム粉末を通常有機溶媒に分散し、カルシウム化合物を添加すればよい。適用するカルシウム化合物の形態は特に限定はないが、炭酸カルシウム、硝酸カルシウムなどが好んで用いられる。窒化アルミニウム粉末に対するカルシウム化合物の添加量が少ないと低温焼結の効果がなく、多いと焼結体の特性が損なわれるので好ましくない。

【0014】また通常は成形性を良好ならしめるため有機バインダーを上記有機溶媒に分散添加する。この場合には窒化アルミニウム粉末-カルシウム化合物-バインダーが分散した有機溶媒をよく攪拌し、均一に混合した後、乾燥し、焼結体製造用組成物とすればよい。

【0015】窒化アルミニウム粉末とカルシウム化合物、必要に応じてバインダーを混合した粉末は次に成形を行い、所望の形状に成形するが、成形法については特

4

に限定はない。通常の1軸プレス、静水圧プレスなどが好んで使用される。焼結に際しては窒素などの非酸化性雰囲気下で行えばよい。

【0016】

【本発明の効果】以上詳述した本発明方法によれば予めイットリウム或いはイットリウム化合物を複合した特定物性を有する窒化アルミニウム粉末に特定量のカルシウム化合物を混合し焼結体原料となし、これを成形、焼結するという極めて簡単な方法で、比較的大型の焼結体を1700℃程度の低温で歩留りよく製造できることを見出したものであり、その工業的価値は頗る大である。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。なお、本発明方法において粉末の特性は以下の装置および方法により測定した。

【0018】①平均粒径及び粒径1μm以下の微粒含有量

；マイクロメリティックス社製 セディグラフ E5000

窒化アルミニウム質粉末3gを、第一工業製薬株式会社性セラモD-18の0.5重量%n-ブタノール溶液40gを超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。アルミナ粉末については、アルミナ粉末3gをヘキサメタリン酸ナトリウムの0.1重量%水溶液47gを超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。

【0019】②BET比表面積

マイクロメリティックス社製 BET比表面積測定装置 マイクロソープII

【0020】③酸素量

堀場製作所製 セラミックス中酸素窒素分析装置 EMGA-2800

標準試料は財団法人日本セラミックス協会製 窒化ケイ素粉末R-005を使用した。

【0021】④圧粉体密度

直径20mmの一軸成形金型を使用し、窒化アルミニウム質粉末3gをバインダ等の添加なしで1000kg/cm²の圧力を加えてペレット状に成形し、寸法と重さから密度を算出した。

【0022】⑤カーボン粉末および窒化アルミニウム質粉末中の硫黄含有量

；フィリップス社製蛍光X線分析装置PW1480型を使用し、既知の値のカーボン試料を用い検量線を作成し求めた。

【0023】実施例1

水1500部に第一工業製薬株式会社製ノイゲンEA-137を8.3部、サンノブコ社製SN-DISPER SANT5468を7.5部、ポリエチレングリコール#1000を29.4部溶解させ、平均粒径が0.5μ

5

で、BET比表面積 $7.6\text{ m}^2/\text{g}$ で Na_2O 含有量が0.26%のアルミナ粉2000部を加えて、30分間の超音波処理により分散させた。生成したアルミナスラリー中に硝酸イットリウム水溶液を Y_2O_3 として49.7部となるよう滴下した。硝酸イットリウム水溶液中には Y が1000ml中に Y_2O_3 として100g含まれるように調整した。硝酸イットリウムの滴下量は、生成する窒化アルミニウム質粉末に対し酸化イットリウムに換算して3重量%に相当する。硝酸イットリウムの滴下と同時に濃アンモニア水を滴下し、PHが9.5になるように調整し、またSN-DISPERSANT5468も82.5部同時に滴下し、粘度上昇を抑えた。このようにして得られたアルミナに水酸化イットリウムを被覆したアルミナスラリーとカーボン粉末（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.26重量部）941部とを富士産業株式会社製パーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。該窒化反応用原料400部をグラファイト製のトレイ上に暑さ15mmとなるように仕込み、窒素気流中1660℃にて8時間焼成し窒化反応を行った。昇温速度は2.6℃/分とした。窒化反応後、空気中で700℃にて2時間焼成し、余剰カーボンを除去し、窒化アルミニウム-イットリウム複合粉末を得た。得られた複合粉末の特性を表1に示す。また得られた複合粉末の酸素量は1.75%であった。この複合粉末の焼結を以下の方法で行った。n-ブタノール40部に、分散剤として第一工業製薬株式会社製セラモD-18を0.1部、バインダーとしてアクリル樹脂を0.2部溶解し、炭酸カルシウム0.36部、複合粉末20部を添加して、直径15mmの鉄芯入りプラスチックボールを使用して、ボールミル混合を4時間行った後に乾燥させた。該混合物を金型を使用して300kg/cm²の圧力で10cm×10cm×厚さ1cmの大きさにプレス成形し、さらにラバープレスにより1500kg/cm²の圧力で成形を行い成形体を作製した。該成形体を窒素雰囲気中カーボン製の二重容器中で、1700℃で5時間保持して常圧焼結を行った。この焼結体の外観（色ムラ）を観察し、焼結体の上端左右2ヶ所（端部より各1cmの部分、向かって左よりA、Bと記す）、下端左右2ヶ所（端部より各1cmの部分、向かって左よりD、Eと記す）、及び中央部（Cと記す）の密度のバラつきを測定した。その結果を表2に示す。

6

【0024】比較例1

水1500部に第一工業製薬株式会社製ノイゲンEA-137を8.3部、サンノブコ社製SN-DISPERSANT5468を7.5部、ポリエチレングリコール#1000を29.4部溶解させ、中心粒径が0.5μで、BET比表面積 $7.6\text{ m}^2/\text{g}$ で Na_2O 含有量が0.26%のアルミナ粉2000部を加えて、30分間の超音波処理により分散させた。このようにして得られたアルミナスラリーとカーボン粉末（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.05重量部以下）941部とを富士産業株式会社製パーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。該窒化反応用原料400部をグラファイト製のトレイ上に暑さ15mmとなるように仕込み、窒素気流中1660℃にて8時間焼成し窒化反応を行った。昇温速度は2.6℃/分とした。窒化反応後、反応物をボールミルで約3Hr解砕し、空気中で700℃にて2時間焼成し、余剰カーボンを除去し、窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また得られた窒化アルミニウム質粉末の酸素量は1.25%であった。なお焼結に際して実施例1の窒化アルミニウム-イットリウム複合粉末の代わりに上記方法で得た窒化アルミニウム粉末19.4部に酸化イットリウム0.6部（窒化アルミニウム粉末に対する酸化イットリウムの添加割合は3.0重量%である）を添加混合した粉末を使用した他は全く実施例1と同様な方法により焼結し、同様な方法で密度のバラつきを調べた。その結果を表2に示す。

【0025】比較例2

比較例1で用いた窒化アルミニウム粉末の代わりに、市販の表1に示す粒径の大きい粉末を用いた他は比較例1と全く同様の方法で焼結した。焼結密度を測定し同様の方法で密度のバラつきを調べた。その結果を表2に示す。これより明らかなように焼結密度が平均3.14g/ccで3.20g/ccに達せず焼結が充分進んでいなかった。

【0026】比較例3

実施例1と同様の複合粉末を用い、カルシウム化合物の添加を行わず、その他は同様の方法で焼結した。焼結密度は平均2.74g/ccで焼結していなかった。

【0027】

【表1】

	平均粒径 (μ)	1 μ 以下 (%)	比表面積 (m^2/g)	硫黄含量 (ppm)	備 考
実施例1	2.3	7	2.2	170	酸素1.75%
比較例1	1.2	35	3.7	10	酸素1.25%
比較例2	2.4	5	2.3	40	酸素0.85%

【0028】

*位 (g/cc)

【表2】

焼結密度

単*10

	A	B	C	D	E	色 ムラ
実施例1	3.25	3.24	3.24	3.24	3.24	なし
比較例1	3.26	3.23	3.16	3.24	3.23	あり
比較例2	3.15	3.17	3.09	3.13	3.17	—

DERWENT-ACC-NO: 1999-318931
DERWENT-WEEK: 199927
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ceramic heater for electronic components and motor vehicle -
including
heat resistor pattern containing iron and silicon on insulated base

PATENT-ASSIGNEE: KYOCERA CORP[KYOC]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0264569 (September 29, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 11111431 A	April 23, 1999	N/A	006
H05B 003/14			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP11111431A	N/A	1997JP-0264569	September 29, 1997

INT-CL (IPC): C04B035/581; C04B041/88 ; H05B003/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP11111431A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - The ceramic heater has tungsten and molybdenum as principal components. Aluminum nitride sintered compact is provided at its surface or inner side. The heat resistor pattern containing Fe and Si of 2,000-12,000 ppm is provided on insulated base material. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of ceramic heater.

USE - Used for electronic components, motor vehicle, industrial and domestic machines.

ADVANTAGE - The control of the resistance value of heat resistor is made easy.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

CERAMIC HEATER ELECTRONIC COMPONENT MOTOR VEHICLE HEAT RESISTOR PATTERN
CONTAIN
IRON SILICON INSULATE BASE

DERWENT-CLASS: L03 X25

CPI-CODES: L02-A04; L02-H02B2; L03-H04A; L03-H05;

EPI-CODES: X25-B01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-094097

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-239148